N° D'ORDRE :
506

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Paul TARRIDEC

1re THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ALCOOLS TERTIAIRES DI ET TÉTRAHYDROFURANNIQUES

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 7 Décembre 1955 devant la Commission d'examen

M. WIEMANN Président
M. AMIEL
M. NORMANT } Examinateurs

N° D'ORDRE :
506

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Paul TARRIDEC

1RE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES ALCOOLS TERTIAIRES DI ET TÉTRAHYDROFURANNIQUES

2E THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 7 Décembre 1955 devant la Commission d'examen

M. WIEMANN Président
M. AMIEL
M. NORMANT } Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen . . . . . J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
R. LEVY	T	Physiologie comparée.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.
PIVETEAU	T	Géologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Mécanique générale.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Physique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Physique.
SOLEILLET	T	Physique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
AUDUBERT	T	Electrochimie.
L'HERITIER	T	Génétique.
GRIVET	T	Radioélectricité.
PONCIN	T	Mécanique des fluides.
THIRY	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Chimie physique.
WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
VASSY		Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES		Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
HOCART	T	Minéralogie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY		Biologie animale (P.C.B.).
CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
JOST	T	Biologie (P.C.B.).
FORTET	T	Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation.
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
BENARD		Chimie (P.C.B.).
BUVAT		Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD		Botanique.
DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
Mlle LE BRETON		Physiologie générale.
SALEM		Mathématiques générales.
ESCLANGON	T	Physique (P.C.B.).
LELONG	T	Mathématiques générales.

Secrétaire général . . . . . CH. MONIER

A Mon Maître

Monsieur H. NORMANT
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

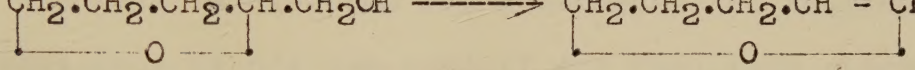
Témoignage de ma sincère reconnaissance.

A MA MERE

A TOUS LES MIENS

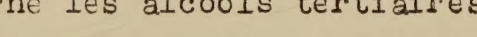
I N T R O D U C T I O N

R. PAUL (I) a montré que l' alcool tétrahydrofurfurylique se deshydrate , avec agrandissement de cycle , en dihydropyranne, produit aujourd'hui commercial, en raison de ses propriétés intéressantes .



La réaction est plus complexe si on s' adresse à un alcool secondaire mais se fait encore en partie avec modification de cycle (2) .

En ce qui concerne les alcools tertiaires étudiés par DOUNCE (3)

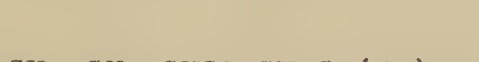


rien de net n'a été établi en dehors du cas où R = C_6H_5.

Nous avons repris cette étude en vue de déterminer la nature des produits formés dans la deshydratation catalytique des carbinols dialcoylés ou dans la pyrolyse de leurs acétates, de préciser ainsi la position juxta- ou extranucléaire de la liaison éthylénique formée et de mettre en évidence éventuellement un changement de l' hétérocycle .

L' établissement des structures nous a conduit à faire la synthèse de tétrahydrofurannes ou de tétrahydropyrannes

substitués ainsi qu'à préparer des alcools tertiaires à constitution dihydrofuranique certaine du type :



Ces derniers pouvaient encore résulter, a priori, de l' enlèvement de ClH aux carbinols chlorés .

En fait la réaction est accompagnée de réarrangements moléculaires et n'a pas conduit aux résultats attendus .

L' exposé de notre travail comprend trois parties :

I/ Préparation et pyrolyse des carbinols tertiaires et de leurs acétates .

Préparation des tétrahydrofurannes et tétrahydropyrannes substitués isomères .

2/ Préparation et étude des alcools tertiaires tétrahydrofuranniques β-chlorés, et α-dihydrofuranniques .

3/ Enlèvement de ClH aux alcools chlorés précédents , étude des produits ainsi préparés .

o
o o

Profondément reconnaissant envers Monsieur le Professeur H. NORMANT qui n'a cessé de me guider dans l'exécution de mon travail par ses précieux conseils et de me soutenir par ses encouragements, je le prie de croire à l'assurance de ma sincère gratitude .

J' adresse mes remerciements à M.M. les Professeurs WIEMANN et AMIEL qui ont bien voulu faire partie de mon Jury.

Je remercie également la Société des Usines Chimiques RHONE POULENC dont l' aide m'a permis de mener à bien ce travail ./.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I .- PREPARATION & PYROLYSE des CARBINOLS TERTIAIRES TETRAHYDROFURANNIQUES et de leurs ACETATES

PARTIE THEORIQUE

La déshydratation de l' alcool tétrahydrofurfurylique a fourni à R. PAUL (I), avec un rendement convenable, l' époxy-I,5 pentène-I ou dihydropyranne. Poursuivant ses recherches (2) sur un homologue supérieur, l'époxy-I,4 hexanol-5, l' auteur a obtenu l'époxy-I,5 héxène-4 avec un mauvais rendement, et ne conclut pas à l' absence d'époxy-I,4 héxène-5 ou d'époxy-I,4 héxène-4.

Nous avons tenté, initialement, d'étendre ces études aux carbinols tertiaires tétrahydrofurfuryliques (I) préparés par DOUNCE, WARDLOW & CONNOR (3).

(I) $CH_2.CH_2.CH_2.CH.C(OH)R_2$ (O)

$R = C_2H_5$, $n\text{-}C_4H_9$ et C_6H_5

Ces auteurs ont montré que si $R = C_6H_5$ on obtient par deshydratation l'époxy-2,5 diphényl-I,I pentène-I, mais n'ont pu isoler aucun produit défini dans le cas où $R = C_4H_9n$.

Nous avons essayé de déshydrater sur alumine l'alcool (I) où $R = C_2H_5$. Les résultats sont très complexes; nous avons pu toutefois localiser plusieurs paliers. On pouvait s'attendre d'ailleurs à trouver de nombreux produits,parmi lesquels

$CH_2.CH_2.CH_2.C=C(C_2H_5)_2$ (O) (II)

$CH_2.CH_2.CH=C.CH(C_2H_5)_2$ (O) (III)

$CH_2.CH_2.CH_2.CH.C(C_2H_5)=CH.CH_3$ (IV) $CH_2.CH_2.CH_2.C(C_2H_5)=C\ C_2H_5$ (V)

ce dernier par agrandissement de cycle .

La déshydratation par PO_4H_3 à 85 % n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Devant ces difficultés, nous avons pensé à enlever HX aux esters halogénés tertiaires, mais ceux-ci se forment avec de mauvais rendements (4). Nous avons enfin retenu la pyrolyse des acétates des alcools tertiaires .

L'acétate de I ($R = C_2H_5$) a été préparé selon la méthode mise au point par R.HEILMANN, R.GLENAT & G.de GAUDEMARIS (5) inspirée de celle de SUNG WOUSENG (6)

Cette méthode ne donne pratiquement pas de produits d' ouverture de cycle .

La pyrolyse a été effectuée suivant les indications de WIBAUT et VAN PELT (7) à 400° .

La distillation des produits de pyrolyse n'a mis en évidence qu'un palier. Le produit isolé n'est pas hydrolysé par H Cl N/10 à froid ou à chaud,ce qui s'accorde bien avec la formule (IV) et exclut les autres structures. L'hydrogénation du produit devrait alors conduire à l'époxy-I,4 éthyl-5 heptane, ce que l'expérience vérifie. L' hydrogénation est d'ailleurs assez difficile : il a fallu employer le Platine Vavon qui donne lieu à une faible ouverture du cycle, l' alcool ainsi obtenu a été caractérisé par sa phénylurée-thanne .

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation du Tétrahydrofuryldiéthylcarbinol (I),(R= C_2H_5)

La condensation du tétrahydrofuroate d'éthyle avec les magnésiens s'opère sans difficulté (3).La destruction du magnésien a été faite par l'eau glacée additionnée de Cl NH_4 (2 molécules de Cl NH_4 par molécule de bromure d'éthyle utilisée).La couche aqueuse décantée est extraite à l'éther. Les parties organiques rassemblées sont séchées sur SO_4Na_2. Rendement en alcool 64 % .

Si on utilise une solution aqueuse d'H Cl on obtient un pourcentage important de têtes . Un essai portant sur 0,8 mol. d'ester et 2 molécules de bromure d'éthyl-magnésium donne par un tel traitement : 75 g de l' alcool attendu (rendement 59 %) passant à 89-90° sous I3 mm et 20 g.d'un produit distillant à 63-65° sous I3 mm. Ce produit est un peu coloré en tête . Il a été redistillé, mais s' altère à l' air .

L' analyse de l' échantillon rectifié n'a pu être faite assez vite.

C % tr. 77,75 H % tr. 9,40

cal. 77,I4 cal. II,43 pour $C_9H_{I6}O$ produit de deshydratation .

Il avait les constantes :

Eb I3 mm = 62°-63° d_4^{20} = 0,9434 n_D^{20} = I,50I9

d'où R M obs. 43,79 calc.42,75 pour $CH_2.CH_2.CH_2.C{=}C(C_2H_5)_2$ (cycle O)

Ce composé présente à chaud, un caractère réducteur. Il réagit sur la dinitro-2,4 phénylhydrazine, 8 g de produit fixent I420 cc d'hydrogène en présence de Ni de Raney, au lieu de I280 pour la formule ci-dessus qui correspondrait assez bien à nos observations .

Pyrolyse du Tétrahydrofuryldiethylcarbinol

On fait passer en 6 heures 74 g d' alcool dans un tube en pyrex garni d'alumine activée et chauffé à 340° dans un four électrique. Le condensat se sépare en deux couches, il pèse 66 g dont I3,5 g d'eau (théoriquement, si une molécule d' alcool perd une molécule d'eau, on doit obtenir 8,4 g d'eau). L'eau est saturée de CO_3K_2 ,et extraite à l'éther . Les fractions organiques réunies sont séchées sur CO_3K_2 et distillées. On obtient, après quatre tours :

I/ des têtes éthyléniques passant sans palier de I20 à I40° sous pression ordinaire

2/ une fraction E_{I3} = 45°-55° de I7,5 g

3/ une fraction E_{I3} = 70°-78°

4/ un résidu distillant au-dessus de IOO° sous I3 mm

Traitement de l' alcool tertiaire par Cl H

La destruction du complexe magnésien par Cl H nous ayant donné des têtes éthyléniques , nous avons fait l' essai suivant :

- On mélange en refroidissant dans la glace, IO g d'alcool et I4 g d'H Cl 22° B, puis on agite une heure sur secoueuse : la solution est homogène .

Après les traitements habituels, on récupère 8,23 g d'un produit E_{II} =83°5-86° n_D^{21} = 1,4563 qui est l' alcool de départ.

Il n'y a donc pas eu de réaction dans ces conditions.

Autres essais de déshydratation :

- Des essais de déshydratation par SO_4H_2 n'ont pas donné de résultats plus simples que dans le cas de l' alumine, mais d' abondants produits de condensation.

- On a également utilisé PO_4H_3 à 85% : on a fait de nombreux essais en faisant varier la température , les proportions relatives d'alcool et de PO_4H_3 , en utilisant la distillation sous vide, l' entraînement azéotropique de l'eau formée, etc... Dans tous les cas on a obtenu des résultats complexes : produits volatils sans palier et produits de condensation.

Acétate du Tétrahydrofuryldiéthylcarbinol

L' acétate a été préparé en suivant les indications de HEILMANN (5).

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on chauffe à reflux 53 g d'alcool (1/3 de mol.) avec 68 g (2/3 de mol.) d'anhydride acétique durant 5 h 30. Après réaction, on refroidit le ballon dans un bain de glace et détruit l'excès d'anhydride acétique par 3 g d'eau glacée qu'on ajoute en agitant vigoureusement . On étend la partie organique d'éther et décante . On neutralise séparément les couches aqueuse et

éthérée par une solution saturée de CO_3Na_2 et sépare la couche éthérée neutralisée . Les parties aqueuses de neutralisation sont réunies, extraites à l'éther. Les parties éthérées, rassemblées, sont séchées sur SO_4Na_2. On chasse l'éther et distille. Le produit passe de 65 à I25° sous I5 mm. Après rectification, on obtient 37 g (Rendement = 56 %) d' acétate dont le coeur présente les constantes :

$E_{II,5}$= I03°-I03°5 d_4^{25} = I,00I n_D^{25} = I,4484

R M calc. = 54,II R M obs. = 53,53

<u>Analyse</u> : Tr. C % 66,I2 ; 65,92 H % I0,24 ; 9,97

cal. C % 66,00 H % I0,00 pour $C_{II}H_{20}O_3$

<u>Pyrolyse de l' acétate</u>

Sa distillation , sous pression atmosphérique, ne donne pas de bons résultats .

On a utilisé la méthode de WIBAULT et VAN PELT (7)

Un tube de pyrex garni de coton de verre est chauffé au four électrique à 400° . Les vapeurs condensées sont reçues dans un ballon contenant CO_3K_2 solide (environ deux fois la quantité théorique nécessaire pour neutraliser l'acide acétique formé provenant de l' acétate pyrolysé). Le récepteur est relié à un flacon laveur renfermant une solution de brôme dans CCl_4 . L' ensemble de l' appareil est parcouru par un lent courant d' azote sec. Après pyrolyse , on purge l'appareil par un courant d' azote plus rapide. Dans les différents essais effectués le brôme ne s'est jamais décoloré,il n'y a donc pas formation de produits éthyléniques gazeux. Le contenu du récepteur étendu d'éther est mis sur secoucuse avec CO_3K_2.

Après quoi on filtre, lave CO_3K_2 à l'ether anhydre, chasse l'éther et distille.

Les essais ont porté sur un intervalle de températures allant de 250° à 400°; les résultats sont consignés dans un tableau . La vitesse d'écoulement a été de 20 g d'acétate (0,I mol.) en I h, I h 30 .

Températures	260°	3I0°	360°	400°
Acétate introduit (en g.)	I9	I9	20	2I
Acétate récupéré (en g.)	I2	I2	I	# 0
Produits légers de pyrolyse (en g.)			7,6 E_{I3} = 63° I02°	II,2 $E_{I3,5}$ = 64° 68°

A 400° , le rendement est de 76 % en produit pur dont le coeur présente les constantes suivantes :

E_{I5} = 65-66 $d_4^{2I,7}$ = 0,894 $n_D^{2I,7}$ = I,4582 R M obs.= 42,75
cal.= 42,75

pour $CH_2.CH_2.CH_2.CH.C(C_2H_5)=CH.CH_3$
O

Analyse : tr. C % 77,38 et 77,26 H % II,48 et II,64

cal. C % 77,I43 H % II,43 pour $C_9H_{I6}O$

On a constaté que le produit s' altère à la longue .

<u>Etude du produit de pyrolyse</u>

<u>Action de la dinitro-2,4 phenylhydrazine</u>

<u>a) sans hydrolyse préalable</u>

On dissout 0,3 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans le

minimum d'alcool 95° bouillant. A la solution bouillante, on ajoute O,2I g de produit de pyrolyse, et chauffe à reflux 2 à 3 minutes, on ajoute alors I cc d'H Cl commercial concentré et chauffe encore IO-I5 minutes. On retrouve la dinitro-2,4 phénylhydrazine de départ. Il n'y a donc pas eu réaction.

b) après hydrolyse

L' hydrolyse par H Cl N/IO a été tentée sans succès à froid et à chaud 70-80° . Dans ces cas il a été impossible d'obtenir une dinitro-2,4 phénylhydrazone .

On peut donc conclure à l' absence de fonction oxyde vinylique (en général facilement hydrolysée)

Hydrogénation .- Dans l' acétate d'éthyle,en présence de Ni de Raney à température et pression ordinaires,elle n'est pas complète.

On hydrogène I4,33 g de produit en présence de 1 g de "Noir de Pt Vavon 11 minutes" (8) dans IOO cc d' acetate d' éthyle sec et pur, à temperature ambiante 22° sous pression atmosphérique, après avoir purgé l'appareil par un gaz inerte. Le produit absorbe 2805 cc d'hydrogène (théorie 2460 cc) en I h 23 min. On chasse l' acétate d'éthyle et distille. On obtient 11 g (rendement 75 %) de produit distillant surtout de 63° à 79° sous I6 mm et I,6 g de IOO° à IO3°/I6 mm. On rectifie la fraction principale . Le coeur présente les constantes :

Eb I8,5 mm = 66°-66°5 d_4^{2I} = 0,8683 n_D^{2I} = I,4373

R M obs. = 42,87 calc. 43,22 pour $\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH}_{O}.CH(C_2H_5)_2$

Analyse : tr. C% 76,37 et 76,03 H% I2,82 et I3,00

cal. C % 76,056 H % I2,676 pour $C_9H_{I8}O$

La fraction I00°-I03° est un produit d' ouverture du cycle. Elle donne une phényluréthanne (celle-ci a été obtenue par chauffage en tube scellé, à II0°, pendant trois heures de 0,005 mol. avec 0,005 mol. d'isocyanate de phényle.) Recristallisée dans l'ether de pétrole anhydre, elle fond à 54°-55° (capillaire)

Analyse : N % tr. 5,5I et 5,53

cal. 5,32 pour $C_{I6}H_{25}O_2N$

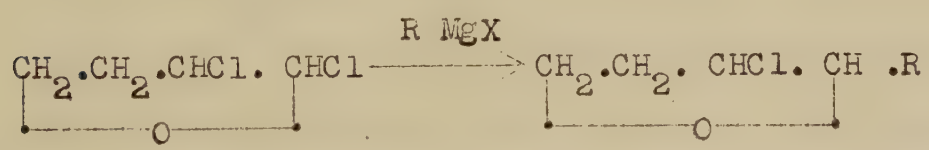
Nous attribuons à cet alcool la formule :

$CH_2OH.(CH_2)_3.CH(C_2H_5)_2$ éthyl-5 heptanol-I car son isomère secondaire $CH_3.(CH_2)_2.CHOH.CH(C_2H_5)_2$ bout plus bas E_{I0} = 80° -8I° (9)

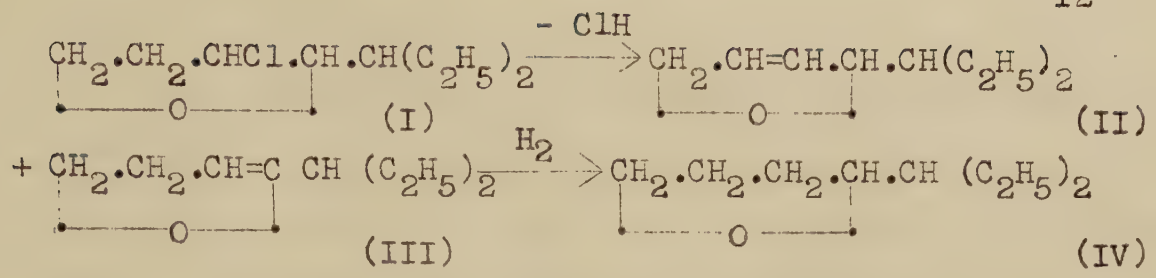
CHAPITRE II .- TETRAHYDROFURANNES et TETRAHYDROPYRANNES SUBSTITUES ISOMERES

PARTIE THEORIQUE

La préparation des alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranes à partir du dichloro-2,3 tétrahydrofuranne a été mise au point par H. NORMANT (I0,II)



Nous avons appliqué cette méthode pour préparer le composé R = $CH(C_2H_5)_2$ (I) afin de confirmer les résultats obtenus dans le chapitre précédent .



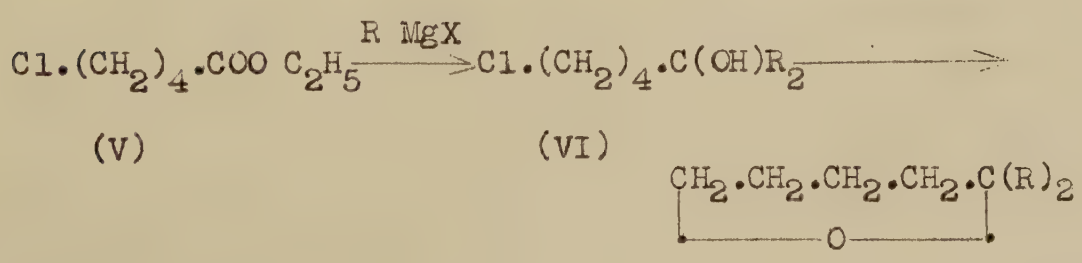
Par condensation du formiate d'éthyle et du bromure d'éthyl magnésium, on obtient le diéthylcarbinol , que l'on transforme en bromure par action de PBr_3 en présence de pyridine . Le magnésien du Bromo-3 pentane se fait facilement. On lui ajoute, en refroidissant, le dichloro-2,3 tétrahydrofuranne dilué de son volume d'éther anhydre à raison de 0,5 mol.pour I mol.de magnésien. Le complexe formé est détruit par H Cl au demi glacé. Alors que dans le cas des magnésiens à halogènes primaires (IO,II) le rendement de la condensation avec le dichloro-2,3 tétrahydrofuranne est bon, il est ici relativement faible et la purification de l'alcoyl 2 chloro-3 tétrahydrofuranne formé difficile. Traité par l' amidure de sodium, ce composé conduit à un mélange des formes α et β dihydrofuranniques, en accord avec les résultats de H. NORMANT (I2)

Nous avons vérifié que la forme α (III)s'hydrolyse aisément par H Cl N/IO à froid, confirmant ainsi son absence dans les produits de pyrolyse, objets du précedent chapitre. L' isomère β (II) peut en être ainsi facilement séparé par distillation. Celui-ci est hydrogéné en présence de Ni de Raney à froid en (IV) dont les constantes sont en bon accord avec celles du produit décrit dans le Chapitre I .

Le γ -cétol $HO(CH_2)_3.CO.CH(C_2H_5)_2$ obtenu par hydrolyse de (III) a été caractérisé par sa phénylurethanne et sa dinitro-2,4 phénylhydrazone. Il a été hydrogéné en γ-glycol dont la bis-phénylurethanne cristallise mal .

En vue de compléter cette etude, nous avons préparé également des composés tétrahydropyranniques α , α-disubstitués (VII) dont les constantes physiques, d'après les travaux de R. PAUL (I3) devaient différer sensiblement de celles de leurs isomères tétrahydrofuranniques. Certains d'entr'eux sont connus ou ont été préparés récemment : R = CH_3 (I4), C_2H_5 (I5) .

Le point de départ est le valérate d' éthyle ω-chloré (V) préparé par G. VOREUX et H. NORMANT (I6). Par condensation magnésienne , on obtient les alcools tertiaires (VI), indistillables sans décomposition sous le vide de la trompe à eau. Ces alcools sont ensuite cyclisés par l' amidure de sodium en suspension dans le toluène ou le xylène . Les dérivés tétrahydropyranniques ainsi preparés sont distillés sur sodium en vue d' eliminer les dernières traces d'halogène. Le dérivé diphenylé R = C_6H_5 n'a pu être isolé .



PARTIE EXPERIMENTALE

Bromo-3 pentane : par action du formiate d'éthyle sur $C_2H_5Mg\ Br$, on passe au pentanol-3 que l'on traite par $P\ Br_3$. Dans un ballon à deux tubulures muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigerant ascendant surmonté d'un sécheur à $Ca\ Cl_2$, on introduit $P\ Br_3$ (I/3 de molecule par molécule d'alcool) plus un excès de 20 % et quelques gouttes de pyridine anhydre . Dans l' ampoule on met l'alcool avec IO à I5 % de son poids de pyridine anhydre . Ce mélange est écoulé avec précaution dans le ballon plongé dans de l'eau glacée . On agite de temps en temps. On laisse en repos jusqu'au lendemain. On distille alors directement le mélange hétérogène sous pression réduite (40 mm environ) et reçoit le bromure dans un récipient bien refroidi (mélange glace-sel).

Le distillat est étendu d'éther, lavé avec un peu d'H Cl au demi puis avec une solution saturée de $CO_3H\ Na$ et séché sur $Ca\ Cl_2$. On chasse l'éther et rectifie sous vide de 40 mm environ (rendement 65 % environ). Le bromure distille vers 39°-40° sous 40 mm.

Epoxy-I,4 chloro-3 éthyl-5 heptane (I)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brôme et d'un agitateur à joint de mercure , on prépare une solution éthérée de bromure de pentyl magnésium (2,4 mol.) à partir de 365 g de bromo-3 pentane et 58,5 g de magnésium recouvert de beaucoup d'éther anhydre. On refroidit ensuite le ballon par un bain d'eau glacée et introduit,

goutte à goutte , en agitant énergiquement , I70,4 g (I,20 mol.) de dichloro-2,3 tétrahydrofuranne étendu de deux fois son volume d'éther anhydre ; l' addition dure une heure . Après addition on retire le bain d'eau glacée et agite encore quelques heures . Le complexe magnésien est détruit par H Cl glacé dilué . On extrait quatre fois la couche aqueuse à l' éther , rassemble les parties éthérées , neutralise par $CO_3H\ N_a$, sèche sur SO_4Na_2 . On chasse l'éther et distille d' abord sous mauvais vide puis sous bon vide (trompe à eau puis pompe à palettes). On obtient ainsi :-des produits passant sous pression atmosphérique de III° à I38° avec palier vers II3°-I25° non identifié . :-des produits distillant de 28°/I3 mm à 93°/0,9 mm qui donnent un palier de 42 à 47°/I3 mm non identifié.

Le produit attendu , mélange des isomères cis et trans, passe de 85° à 96°5 sous I4 mm. Le coeur présente les constantes : Eb I3 mm = 87°-89°5 $d_4^{25,2}$ = I,007 $n_D^{25,2}$=I,4582

R M (calc.) = 48,08 R M (obs.) = 47,85

Les résultats du dosage de chlore sont assez mauvais, le produit s' altère peu à peu .

Analyse : Cl % tr. I9,23 et I9,53 calc.20,II pour $C_9H_{I7}O\ Cl$

On obtient 62 g de produit (rendement 30 %)

<u>Dérivés dihydrofuranniques α et β correspondants</u> (III)et (II)

a) Enlèvement de Cl H .

Dans un ballon muni d'un réfrigérant,d'un agitateur à joint de mercure et d'une ampoule à brôme, on met en suspension dans de l' huile de vaseline (distillant au-dessus de

I60° sous I3 mm) 8,8 g d' amidure de sodium. A cette suspension on ajoute quelques gouttes du dérivé chloré; on chauffe : la réaction démarre vers 85°; on ajoute le produit peu à peu (au total 26,44 g soit 0,I5 mol.) . La température est élevée progressivement jusqu'à I40°; on maintient à I20-I50° pendant 24 heures en agitant constamment. On détruit ensuite à l'eau l'excès de NH_2Na en refroidissant, filtre, décante et distille.

Le distillat, accompagné d'eau, est reçu jusqu'à 9I° sous I2 mm puis étendu d'éther, décanté, séché sur CO_3K_2.

On chasse l'éther et après des têtes, recueille I5,2 g E_{I2} 49-7I°.

On rectifie et recueille la fraction E_{I6} 57-65°, soit I4,2 g (rendement : 67%).

b) Hydrolyse : On agite les I4,2 g précédents avec un égal volume d'H Cl N/I0 pendant six heures à température ambiante, décante. La couche aqueuse est saturée de CO_3K_2, extraite à l'éther . On réunit les portions organiques et sèche sur CO_3K_2 . On chasse l'éther et distille : on obtient I0,44 g de produit E_{I5} 59°-65°, le résidu constitue le γ-cétol .

Les I0,44 g précédents (théoriquement forme β seule) ont été rectifiés ; le coeur, d'odeur camphrée, présente les constantes : Eb I3 mm = 56°-57° d_4^{23} = 0,8827 n_D^{23} = I,4459

R M (calc.) = 42,75 R M obs. = 42,29

	C %	H %	O %
Calc. pour $C_9H_{I6}O$	77,I4	II,43	II,43
Analyse	76,73	II,34	I2,57

Hydrogénation en époxy-I,4 éthyl-5 heptane (IV)

7,05 g de (II) sont hydrogénés sous pression atmosphérique à température ambiante en présence de Ni de Raney en suspension dans l'alcool. L'hydrogénation est très rapide :II80cc sont fixés en 72 min.(théorie I2I3 cc)à 2I° sous 76I mm.Après hydrogénation on filtre,lave le nickel à l'alcool,chasse l'alcool jusque I00° dans le produit.L'alcool distillé est étendu d'eau,ce qui permet de récupérer un peu de produit entraîné qui est joint au précédent.

La distillation fournit E_{I5} 60-70° :5,2 g (rendement 73%). Après rectification le cœur présente les constantes :

$E_{I4,5}$ 6I°5-62°5 $d_4^{2I,8} = 0,865$ $n_D^{23} = I,4362$

Or le produit de pyrolyse de $\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH}_{O}.C(C_2H_5)_2CCCH_3$

présentait,après hydrogénation, les constantes suivantes :

Eb I8,5 mm =66-66°5 $d_4^{2I} = 0,8683$ $n_D^{2I} = I,4373$

ce qui établit l'identité des deux produits .

Hydrolyse de (III) : Ethyl-5 heptanol-I one-4 ($C_9H_{I8}O_2$)

On a traité un mélange de NH_2Na,I4,2 g soit 0,36 mol.et de 32 g (0,I8 mol.) d'époxy-I,4 chloro-3 éthyl-5 heptane dilué de I,5 volume d'huile de vaseline. Le chauffage a été maintenu à I60°-I80°. Après traitement et distillation on obtient I0 g du produit (rendement: 40%) distillant de 49 à 72° sous I3 mm.

On agite I5 heures ces I0 g.avec deux volumes d'H Cl N/I0 à froid et traite comme précédemment. On a obtenu 8,9 g de γ-cétol : $CH_2OH.CH_2.CH_2.CO.CH(C_2H_5)_2$ caractérisé par sa phénylurethanne (recristallisée dans un mélange d'éther de pétrole et de très peu de benzène), elle forme des aiguilles

feutrées , F = 46° (tube capillaire)

	C %	H %	N %	O %
théorie ($C_{I6}H_{23}NO_3$)	69,3I	8,30	5,05	I7,33
analyse	69,68	8,48	4,99	I7,2I

La dinitro-2,4 phénylhydrazone n'a pas cristallisé .

Ethyl -5 heptane diol-I,4

L' hydrogénation de l' éthyl-5 heptanol-I one-4 en glycol (6 g de produit) a été faite sous 90-95 kg d' H_2 en présence de Ni de Raney légèrement basique entre 90 et II0° en présence d' alcool . On obtient 5,6 g de glycol visqueux , après quelques gouttes de produit volatil , dû sans doute à un début de cyclisation du glycol .

La bis-phénylurréthanne très visqueuse cristallise mal et retombe en huile à la recristallisation .

Alcools tertiaires ω-chlorés : Cl $(CH_2)_4$. C (OH) R_2

On condense 0,4 mol. de Cl $(CH_2)_4$. COO C_2H_5 préparé selon G. VOREUX (I6) avec I mol. de magnésien . Le complexe magnésien est détruit par CI NH_4 et glace ou Cl H au demi . La solution éthérée de l' alcool est séchée sur SO_4Na_2 . On chasse l' éther et met sous vide sans distiller l' alcool . Le rendement en alcool brut est très bon :

R	Rendement %
C_2H_5	85 - 95
C_4H_9n	78 - 92
C_6H_5	94

α α -dibutyl tétrahydropyranne

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique , d'un réfrigérant, on met I2 g de NH_2Na (soit 0,3 mol. environ) que l'on couvre de xylène sec (volume égal à celui de l'alcool à traiter) on ajoute ensuite avec précaution 23,5 g (0,I mol.) de chlorhydrine . Après 2-3 heures, on chauffe progressivement au bain métallique qu'on maintient à I30°-I40° pendant I8 heures puis à reflux de xylène pendant quelques heures. On détruit l'excès d'amidure à l'eau en refroidissant, décante, extrait la couche aqueuse à l'ether, lave l' ensemble des portions éthérées à l'eau acidulée par H Cl et les sèche sur SO_4Na_2 . On chasse l'éther puis distille le xylène sous vide. On recueille 0,85 g de produit passant de 67 à 75° sous I3 mm et I5,6 g de produit passant surtout vers II5° sous I3 mm (théorie : I9,8 g). On observe un résidu indistillable .

Le produit a été purifié par séjour , puis distillation sur sodium .

Le coeur présente les constantes suivantes :

$E_{I2,5}$ II2 -II3 $d_4^{22} = 0,869$ $n_D^{22} = I,4505$

R M calc. : 6I,70 ; obs. : 6I,29

Analyse : C % tr. 79,25 H % tr. I3,20

calc.78,79 I3,I3 pour $C_{I3}H_{26}O$

α α -Diéthyltétrahydropyranne

Divers essais effectués dans les conditions précédentes n'ont pas donné de résultats très satisfaisants .

- On a traité l' alcool ω-chloré par NH_2Na

(2 molécules pour I d'alcool) au sein du xylène comme ci-dessus. Le résidu obtenu après départ du solvant distille de 50 à I20° sous IO mm; on localise toutefois un palier vers 55°-60° . Cette fraction est purifiée sur Na.

On isole un coeur : E_{20} = 62,5-65 n_D^{26} = I,4420 . Ces constantes sont en bon accord avec celles de produits obtenus dans d' autres essais (KOH alcoolique).

E_{I6} = 58°5 - 59°5 n_D^{20} = I,4450 d_4^{20} = 0,890

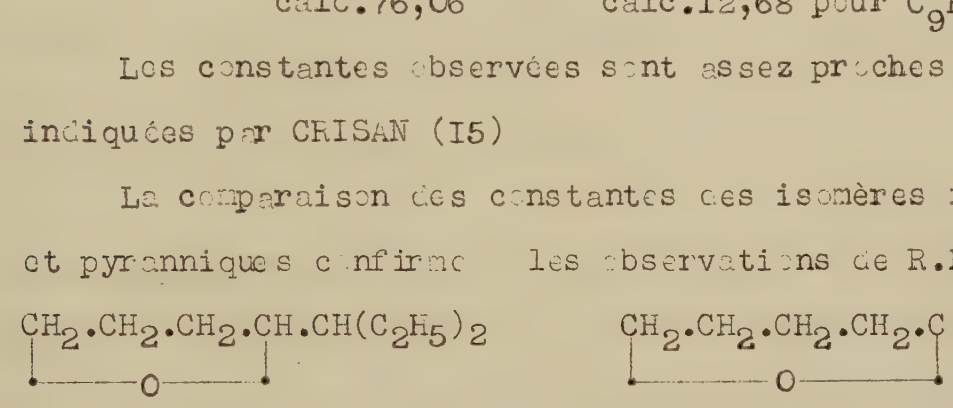
R M calc. : 43,22 R M obs. : 42,45

Analyse : C % tr. 74,75 H % tr. I2,55

calc.76,06 calc.I2,68 pour $C_9H_{I8}O$

Les constantes observées sont assez proches de celles indiquées par CRISAN (I5)

La comparaison des constantes des isomères furanniques et pyranniques confirme les observations de R.PAUL (I3)



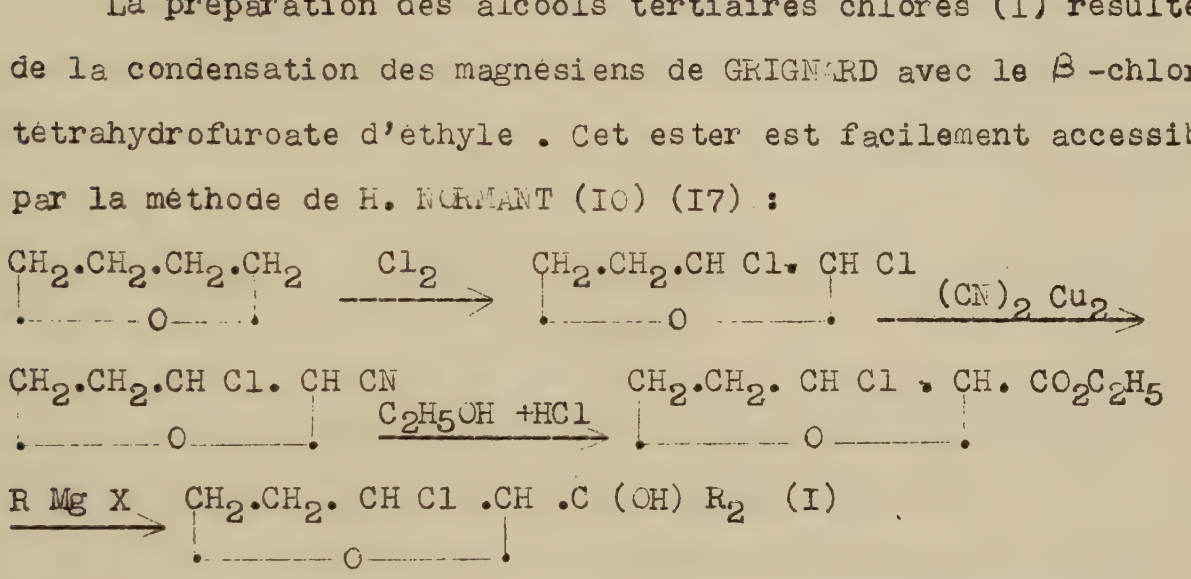
		CRISAN(I5)	
E	$E_{I8,5}$ = 66° - 66°5	E_{I7} = 6I°	E_{I6} =58°5-59°5
n_D^t	I,4373 / 2I°	I,4438 / 2I°	I,4450 / 20°
d_4^t	0,868 / 2I°	0,88I / 22°	0,890 / 20°
RM obs	42,87	42,80	42,45
RM cal	43,22	43,22	43,22

DEUXIEME PARTIE

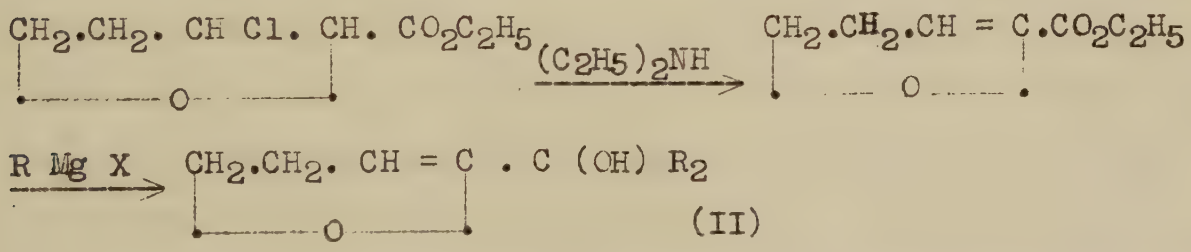
ALCOOLS TERTIAIRES TETRAHYDROFURANNIQUES CHLORES et DIHYDROFURANNIQUES

PARTIE THEORIQUE

La préparation des alcools tertiaires chlorés (I) résulte de la condensation des magnésiens de GRIGNARD avec le β-chloro tétrahydrofuroate d'éthyle . Cet ester est facilement accessible par la méthode de H. NORMANT (10) (17) :



La préparation des alcools dihydrofuranniques α-(II) procède de la même méthode ; on passe de l' ester chloré à l' ester α - dihydrofurannique par traitement à la diéthylamine et réalise ensuite une condensation magnésienne .



La structure α-dihydrofurannique de l'ester est démontrée par hydrolyse en presence de dinitro-2,4 phénylhydrazine et confirmée par d' autres travaux (18). L' alcool dihydrofurannique (II) ($R = C_2H_5$) a été hydrogéné en l' alcool saturé

correspondant déjà connu (3). On a hydrolysé les alcools α - dihydrofuranniques en présence de dinitro -2,4 phénylhydrazine.

La partie expérimentale est divisée en deux chapitres :

Ier CHAPITRE .- Préparation du β -chloro tétrahydrofuroate d'éthyle et des alcools tertiaires chlorés .

2ème CHAPITRE .-Préparation du dihydro -4,5 furoate d'éthyle et des alcools tertiaires dihydrofuranniques .

o
o o

PARTIE EXPERIMENTALE

Ier CHAPITRE

ALCOOLS TERTIAIRES TETRAHYDROFURANNIQUES β CHLORES

Préparation du cyano-2 chloro-3 tétrahydrofuranne

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on met I mol.de cyanure cuivreux + IO % d' excès soit 99 g au total et un volume de toluène anhydre égal à une fois et demie celui du dichloro-2,3 tétrahydrofuranne à transformer . On ajoute celui-ci (I mol.) et chauffe en agitant durant I2 heures à 50°-60°, puis I2 heures à I30°-I40° . Après refroidissement, on décante sur büchner et lave le précipité à l' éther anhydre . On chasse le toluène sous vide et distille : E_{I3} = 87° , rdt = 75 % . Le nitrile ne se conserve pas longtemps et perd H Cl spontanément .

Préparation du β -Chloro tétrahydrofuroate d' éthyle

On prend un volume d' alcool 95° égal au volume de nitrile à transformer . A cet alcool on ajoute une dizaine de centimètres cubes d'eau et sature par un courant d' H Cl . On verse l' alcool saturé de H Cl dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et plongé dans de la glace . On ajoute le nitrile par petites portions : la réaction est violente et s' accompagne de dégagement d' H Cl et de précipitation de Cl N H_4 . Après addition du nitrile , on laisse reposer quatre heures puis on chauffe à reflux quatre heures . On essore Cl N H_4 et le lave à l' éther . On chasse l' alcool du filtrat jusqu'à IOO° dans le liquide , lave à l'eau , sèche sur SO_4Na_2 et distille :

E_{I3} = IO3° - IO4° Rdt = 85 %

Alcools tertiaires chlorés $CH_2.CH_2.CHCl.CH.C(OH)R_2$ (I)

O

- Condensation avec I Mg CH_3

Dans un ballon muni d' un agitateur à joint de mercure , d'une ampoule à brôme et d'un réfrigérant ascendant , on prépare l' iodure de méthyl magnésium à partir de O,25 atome-gramme de Mg (6,I g) et de I C H_3 en léger excès (40 g). On refroidit le ballon dans la glace et ajoute , goutte à goutte en agitant , I6 g (soit un peu moins de O,I mol.) de β- chloro tétrahydrofuroate d' éthyle dilué dans l' éther anhydre . Après addition , on agite quelques heures puis

refroidit et décompose par H Cl au demi glacé . On extrait plusieurs fois à l' éther la solution aqueuse . L' ensemble des portions éthérées est séché sur mélange $SO_4Na_2 + CO_3K_2$. On chasse l' éther et distille le résidu .

Les résultats sont donnés dans le tableau récapitulatif.

.....

ALCOOLS CHLORES $CH_2 . CH_2 . CH\,Cl . CH . C(OH) . R_2$

R	Formule	Eb ou F	d_4^t	n_D^t	R M obs.	R M cal.	Rdt	Analyses en %		
CH_3	$C_7H_{13}ClO_2$	$E_{13,5}$=91°,5-92° (3)	I,I42/23	I,4675/22	39,97	40,36	78 %			
C_2H_5	$C_9H_{17}ClO_2$	$E_{11,5}$=II3°-II4°	I,III/I5	I,4768/I5	48,94	49,60	78 %		cal.	tr.
								Cl	I8,44	I8,90
$n.C_4H_9$	$C_{13}H_{25}ClO_2$	$E_{12,5}$=I56°-I57°	I,029/I7	I,47I5/I7	67,56	68,08	66 %	Cl	I4,28	I5,30 (I)
C_6H_5	$C_{17}H_{17}ClO_2$	F = I26°-I27° Maquenne (2)						Cl	I2,30	I2,35
								C	70,7I	70,25
								H	5,89	6,I0

REMARQUES : I°/ - Il est probable que l' alcool R = n. C_4H_9 se déshydrate à la distillation, ce qui expliquerait l' excès de chlore

2°/ - L' alcool R = C_6H_5 a été purifié par recristallisation dans l' alcool .

3°/ - L' alcool R = CH_3 a cristallisé par la suite .

2ème CHAPITRE

ALCOOLS TERTIAIRES α -DIHYDROFURANNIQUES

I - Dihydro -4,5 furoate d'éthyle $CH_2.CH_2.CH = C.CO_2C_2H_5$ (O)

Préparation - Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur , on mélange 87,5 g (I,I8 mol.) de diéthylamine anhydre (I,I mol.pour I mol.de β -chloro-tétrahydrofuroate d'éthyle) et I9I,5 g d'ester (I,07 mol.) dilué de son volume de benzène anhydre . On élève peu à peu la température du mélange , la réaction se déclenche , puis on porte à reflux pendant 4-5 heures. Après refroidissement, on filtre, lave le précipité au benzène anhydre , qu'on joint à la solution . On s' assure que le filtrat ne donne plus de précipité par chauffage avec $(C_2H_5)_2NH$. On chasse le benzène jusque I25° dans le liquide , puis on distille sous vide l' ester .

$E_{I3} = 97°$ $d_4^{20} = I,I00$ $n_D^{20} = I,465I$ RM cal.=35,I6
RM obs.=35,69

Analyse : C % tr.59,03 H % tr.7,45 O % tr. 33,75
cal.59,I5 7,04 33,8I pour $C_7H_{I0}O_3$

Par action de la dinitro -2,4 phénylhydrazine en milieu sulfurique , l' ester donne un précipité . On le lave à l'eau et le recristallise dans l' alcool 95°.

F = II7°5 - II8° (Maquenne)

Analyse : N % tr. I6,I5 et I6,I6
cal. I6,47 pour $C_{I3}H_{I6}N_4O_7$

II - Alcools $CH_2 . CH_2 . CH = C . C(OH) R_2$

$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{O}$

Préparation - Dans un ballon on fait réagir au sein de l'éther anhydre I,3 atome gramme de Mg (32 g) sur C_2H_5Br. On refroidit le magnésien dans la glace et ajoute goutte à goutte en agitant , 7I g d' ester éthylénique (0,5 mol.) fraîchement distillé , dilué de deux fois son volume d' éther anhydre . On achève la réaction en chauffant à la lampe à doux reflux . La destruction est faite par $Cl\,NH_4$ (2,6 mol.) et la glace . La solution aqueuse est extraite trois fois à l' éther . Les solutions éthérées sont séchées sur SO_4Na_2. On chasse l' éther et distille .

Pour les autres alcools le traitement est identique , la réaction étant achevée à température ambiante .

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

.....

ALCOOLS TERTIAIRES DIHYDROFURANNIQUES $CH_2 . CH_2 . CH = C . C(OH) R_2$ (II)

R	Formule	Eb	d_4^t	n_D^t	R M obs.	R M cal.	Rdt	Analyses en %		
								cal.	tr.	
C_2H_5	$C_9H_{16}O_2$	E_{16} = 87°5 -89°	0,994/20	1,4668/20	43,51	44,27	52 %	C 69,23 H 10,25	68,72 10,53	68,54 10,21
n.C_4H_9	$C_{13}H_{24}O_2$	$E_{0,4}$ = 94°	0,937/25	1,4634/25	62,38	62,75		C 73,58 H 11,32	73,45 11,40	73,59 11,49
C_6H_5	$C_{17}H_{16}O_2$	se décompose à la distillation , n'a pas cristallisé , a été caractérisé par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone faite en milieu sulfurique à partir du produit brut , maintenu à 60° sous vide pendant 4 heures .								

REMARQUE : Les alcools diéthylé et dibutylé sont accompagnés d'une proportion importante de têtes et queues sans palier , ces dernières distillant avec décomposition .

III - Diéthyltétrahydrofurylcarbinol

On hydrogène 7,8 g de II (R = C_2H_5), fraîchement rectifié, en présence de Ni de Raney en suspension dans l' acétate d' éthyle sec privé d' alcool , sous une pression de IIO kg d'hydrogène à froid . On chauffe vers I20° en agitant environ 8 heures . Après refroidissement , on filtre le liquide et lave le nickel à l' acétate d' éthyle et éther anhydre . On chasse les solvants puis distille le produit . On obtient 6,I g de 8I° à 89° sous I2 mm ; le résidu est peu important .

Après rectification on obtient le diéthyltétrahydrofuryl carbinol E_{I2} = 86°5 - 88°5 n_D^{23} = I,4553 , valeurs en bon accord avec celles de DOUNCE (3) n_D^{25} = I,4552 et avec la nôtre (Ière Partie) E_{I3} = 89° -90° .

Le carbinol est accompagné de têtes passant à partir de 78° sous II,5 mm non identifiées .

Ni ces têtes, ni le produit principal, ne décolorent le brôme dans $C\,Cl_4$.

IV - Action de la dinitro -2,4 phénylhydrazine sur les alcools dihydrofuranniques

Ces alcools présentant une fonction oxyde vinylique sont hydrolysés par les acides .

$$\underbrace{CH_2.CH_2.CH=C}_{O}.C\,(OH)\,R_2 \xrightarrow{H_2O\ (H^+)} HO(CH_2)_3.\,CO.\,C\,(OH)\,R_2$$

Avec la dinitro -2,4 phénylhydrazine en milieu hydro-alcoolique sulfurique , ils réagissent peu à peu en donnant des huiles ou des précipités cristallins : dinitro-2,4 phényl-hydrazones des produits cétoniques d' hydrolyse .

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

ool (II)	dinitro -2,4 phénylhydrazone	F (Maquenne)	Analyses %		
				cal.	tr.
C_2H_5	$C_{15}H_{22}O_6N_4$ produit jaune	147° - 148°	C	50,85	51,05 51,06
			H	6,21	6,51 6,34
			N	15,82	16,00 15,90
n.C_4H_9	$C_{19}H_{30}O_6N_4$	huileuse			
C_6H_5	$C_{23}H_{22}O_6N_4$ paillettes orangées	170° - 171°	N	12,44	12,50 12,77

REMARQUES : 1/ - Pour obtenir la dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' alcool (II) R = C_2H_5 on a procédé de la façon suivante : - On mélange 0,95 g (0,006 mol.environ) de l' alcool à 4 cc de SO_4H_2 au quart . Puis on ajoute la dinitro -2,4 phénylhydrazine dissoute en milieu hydro-alcoolique-sulfurique . On attend qu'un premier précipité se forme , le filtre ; aux eaux mères on ajoute de l' eau distillée jusqu'à trouble persistant, attend que se forme un précipité qu'on filtre et ainsi de suite jusqu'à ce que rien ne précipite plus . La dinitro -2,4 phénylhydrazone a été recristallisée dans un mélange hydroalcoolique .

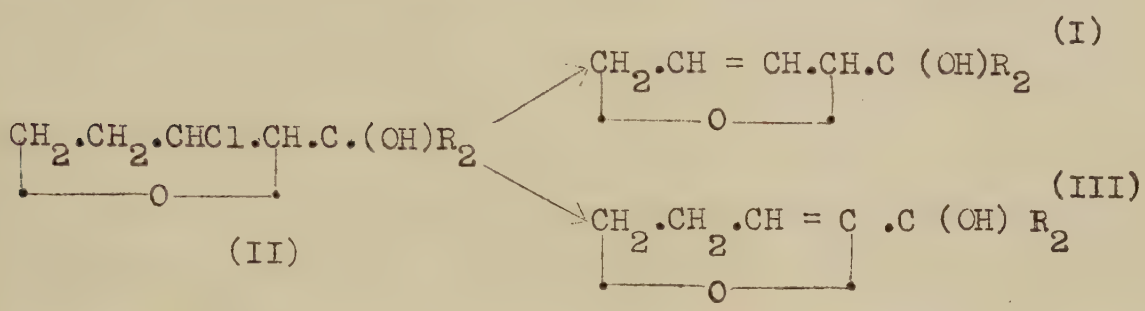
2/ - La dinitro -2,4 phénylhydrazone de l'alcool II R = C_6H_5 a été recristallisée dans l' alcool 95°

TROISIEME PARTIE

ENLEVEMENT de ClH aux ALCOOLS CHLORES , ETUDE des PRODUITS PREPARES

PARTIE THEORIQUE

L' enlèvement de ClH aux alcools β -chlorés (II)



pouvait ,a priori,conduire à un mélange des alcools α (III) ou β (I) dihydrofuranniques. Or, après traitement à la potasse alcoolique (éthanol ou n.butanol) on obtient des produits ne présentant pas les constantes des alcools dihydrofuranniques précédemment préparés mais qui s' hydrolysent en présence d' acide dilué , ce qui exclut également les alcools β -dihydrofuranniques . L' analyse montre , dans tous les cas, qu'il y a uniquement départ de ClH. D' autre part, le traitement de l' alcool chloré diéthylé (R = C_2H_5) effectué soit dans l' alcool éthylique soit dans l' alcool butylique fournit le même produit : il n'y a donc pas formation de composés alcoxylés . Enfin , ajoutés à un magnésien (C_2H_5MgBr) les produits provenant de l' enlèvement de ClH ne réagissent plus guère , ce qui fait penser à une disparition ou tout àu moins à une atténuation du caractère alcool tertiaire .

Ce fait est également confirmé par l' absence de formation

d'acétate et de phénylurethanne à partir du produit diéthylé . Ce produit ne réagit pas non plus sur une solution aqueuse de Br_2Mg ,ce qui exclut la présence d'une fonction époxyde tres réactive . Il colore le reactif de Schiff et réagit sur le nitrate d'argent ammoniacal, ce qui a conduit à rechercher une fonction aldéhyde. L'hydroxylamine n'a pas réagi sur le produit dibutyle, par contre la dinitro -2,4 phénylhydrazine a dégradé les molécules à radicaux aliphatiques :

I/ alcool diméthylé . On a pu isoler la dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' aldéhyde isobutyrique $(CH_3)_2$ CH. CH O .

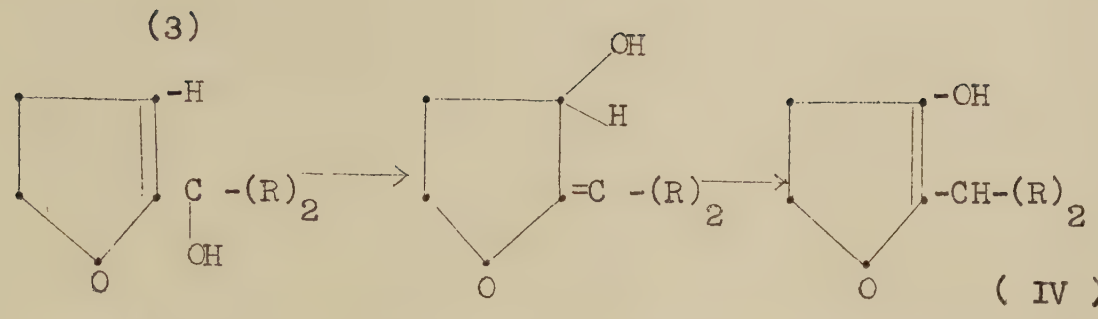
2/ alcool diéthylé . On a isolé la dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' aldéhyde α -Ethyl butyrique $(C_2H_5)_2$ CH .CH O

3/ alcool diphénylé . On a isolé la dinitro -2,4 phénylhydrazone d'une cétone , de masse moléculaire égale à celle du produit provenant de l' enlèvement d'une molécule de Cl H à l' alcool chloré .

Le produit diéthyle absorbe le brôme dissous dans C Cl_4 présentant ainsi un caractère éthylénique . Cependant , son hydrogénation est très difficile . On a pu isoler après hydrogénation en présence de Platine Vavon à côté du corps initial un peu d'un produit bouillant 3C9 environ plus haut que le produit de départ, donnant bien une phenylurethanne et ne réagissant plus guère sur la dinitro -2,4 phénylhydrazine .

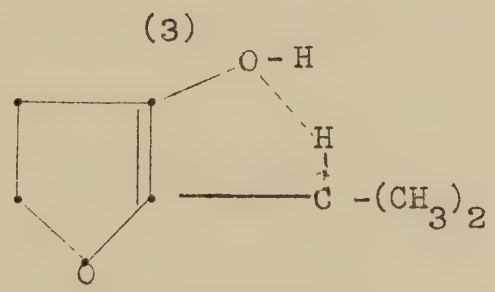
Une des formules possibles traduisant les propriétés observées serait celle d'un hydroxydihydrofuranne (IV) .

On peut donc penser que l' hydrogène situé en 3 et le OH tertiaire sont susceptibles de migrer selon :

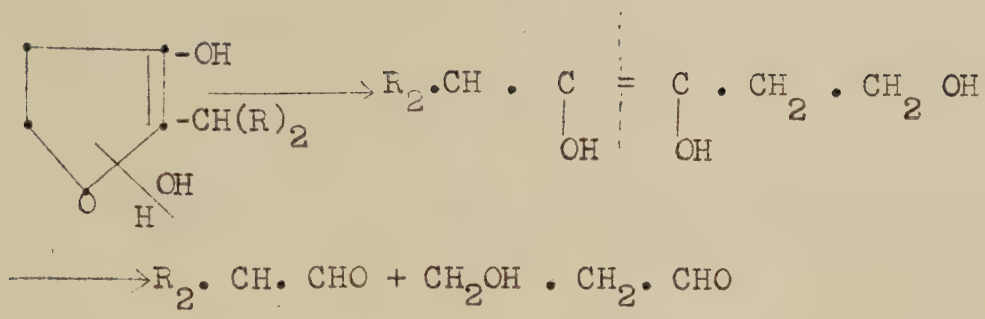


c'est à dire que l'on a deux transpositions monotropiques inverses que l'on peut comparer à (I9)

Le OH situé en 3 pourrait donner lieu à la formation d'une cétone (cas du dérivé gem.diphénylé) ou à une liaison intramoléculaire entre l'oxygène de l'OH et l'H du groupe gem. dialcoylé du type :



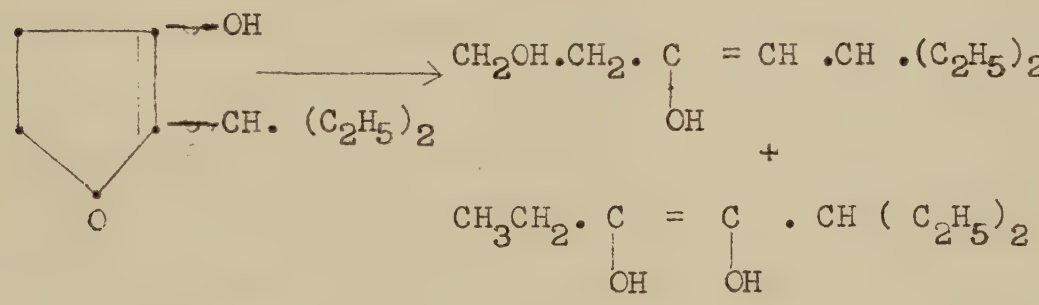
(cas des dérivés diméthylé (20) ou diéthylé et dibutylé) ce qui expliquerait l' atténuation du caractère alcool de OH fixé en 3 . Il faut , de toute façon, que la molécule conserve la possibilité de donner un oxyde vinylique , puisqu'il y a hydrolyse en milieu acide dilué . On aurait alors , en présence de dinitro -2,4 phenylhydrazine sulfurique , (R = CH_3 ou C_2H_5) hydratation avec ouverture du cycle :



et coupure de la molécule au niveau de la double liaison . On aurait donc dû isoler la dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' hydroxy-3 propanal-I mais cet aldéhyde se polymérise et son dimère donne lieu à des phénomènes complexes (2I)

L' alcool obtenu par hydrogénation du produit diéthyle serait alors : $CH_2 . CH_2 . CHOH . CH . CH . (C_2H_5)_2$ (O)

ou époxy-I,4 éthyl-5 heptanol-3 ($C_9H_{I8}O_2$) ou l'un des trois cétols $C_9H_{I8}O_2$ formés par ouverture du cycle par l' hydrogène



et réarrangement des alcools-énols obtenus .

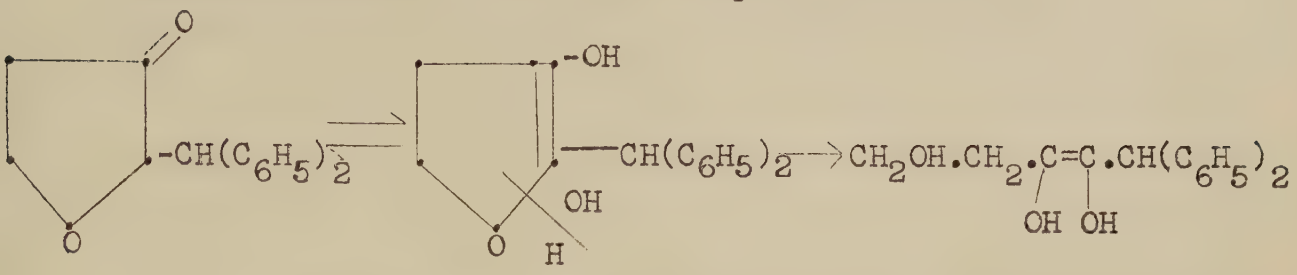
L' élévation du point d' ébullition est du même ordre que dans le cas du passage de (22)

$CH_2.CH_2.CO.CH.C_4H_9{}^n$ (O) à $CH_2.CH_2.CHOH.CH. C_4H_9{}^n$ (O)

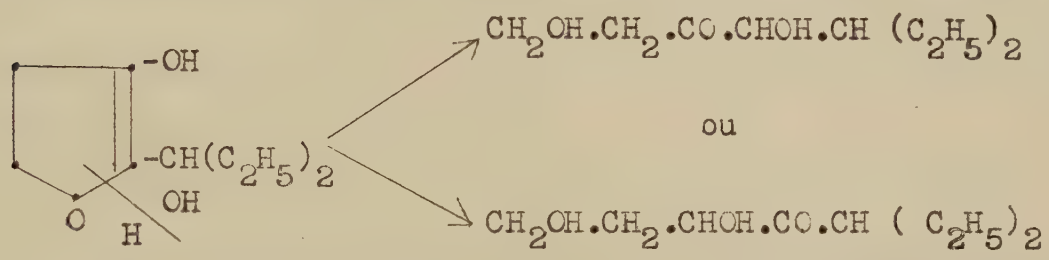
E_{I2} 85° E_{I3} II5°5

L' hydrolyse dans le cas du dérivé diphénylé s'expliquerait par un équilibre céto-énolique en milieu acide et

réarrangement de l'énol sans rupture cette fois .



On isole effectivement, dans ce cas, un produit correspondant à la fixation d'une molécule d'eau (formé également dans un essai d' oxydation). Dans le cas du dérivé diéthylé, on observe aussi cette fixation d'une molécule d'eau .



Le cétodiol formé a donné une phénylurétha~~ne~~ mais pas de dinitro -2,4 phénylhydrazone (on récupère la dinitro -2,4 phénylhydrazine à côté de dinitro -2,4 phénylhydrazone de $CH_3.CO.CH_3$). A côté du cétodiol attendu, on isole un alcool $C_9H_{16}O_2$ provenant sans doute de la cyclisation, avec perte d'une molécule d'eau, du céto-diol.

o
o o

PARTIE EXPERIMENTALE

Ier CHAPITRE

ENLEVEMENT de Cl H aux ALCOOLS CHLORES

I - TRAITEMENT à la POTASSE ALCOOLIQUE

On prépare, dans un ballon à deux tubulures muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule , une solution de

potasse (I,5 mol.) dans l'alcool à 95° ; on ajoute,peu à peu, l'alcool chloré (I mol.) dilué au besoin d'éthanol à cette solution maintenue à l'ébullition. Après addition on laisse à reflux 3-4 heures . On filtre , extrait le précipité de Cl K à l'éther , chasse l' alcool du filtrat jusque IOO° dans le liquide , joint le liquide restant - qui se sépare en deux couches - à l' éther d' extraction , décante , extrait la couche aqueuse à l' éther . On sèche l' ensemble des couches éthérées sur SO_4Na_2 ,chasse l'éther et distille. Ce mode opératoire est valable tant pour les alcools chlorés liquides étudiés que solides .

Le tableau suivant résume les résultats obtenus .

RM_I et RM_2 désignent les réfractions moléculaires calculées pour des formules (I) et (II)

(I) $CH_2.CH_2.C(OH)=C.CH.(R)_2$ (II) $CH_2.CH_2.CO.CH.CH.(R)_2$

R	Formule	Eb ou F	d_4^t	n_D^t	RM obs.	RM I	RM 2	Rdt	Analyses en %	cal.	tr.
CH_3	$C_7H_{12}O_2$	E_{14} = 46 - 47	I,02I/20°5	I,4395/20°5	33,0I	35,03	33,99		C	65,625	65,27
									H	9,375	9,38
									O	25,00	25,23
C_2H_5	$C_9H_{16}O_2$	E_{14} = 78 - 79	I,00I/II°5	I,4553/II°5	42,3I	44,27	43,23	76 %	C	69,23	69,05
									H	I0,25	I0,65
n.C_4H_9	$C_{13}H_{24}O_2$	E_{14}=I33-I33°5	0,947/I5°5	I,4560/I5°5	60,85	62,75	6I,7I	78 %	C	73,58	73,00
									H	II,32	II,55
C_6H_5	$C_{I7}H_{I6}O_2$	F = I35 - I36 (Maquenne)							C	80,95	80,35
									H	6,35	6,80

REMARQUE : Le produit diphényle est purifié par recristallisation dans l' alcool . Il est très soluble dans le tétrahydrofuranne .

II - TRAITEMENT de $CH_2.CH_2.CHCl.CH.C(OH).(C_2H_5)_2$ (cycle O)

a) par l'éthylate de sodium

On traite 7 g (0,3 atomegramme) de Na par l'alcool absolu . A l'éthylate ainsi préparé on ajoute peu à peu 0,2 mol. d'époxy-I,4 chloro-3 éthyl-5 heptanol-5. On met à reflux quatre heures . On chasse l' alcool , reprend avec précaution par l'eau pour dissoudre Cl Na, décante , extrait à l' éther . La solution éthérée est séchée sur SO_4Na_2 . On chasse l'éther et distille , le produit passe à 86° sous I6 mm, ce qui correspond assez bien au point d' ébullition du produit obtenu par action de la potasse alcoolique . On observe un résidu .

b) par KOH dissoute dans l' alcool butylique normal

On utilise I,5 mol. de KOH pour une molécule d' alcool chloré . Le produit obtenu distille à la même température que celui préparé par action de la potasse éthylique et présente le même indice : $n_D^{I3} = I,4550$.

Il y a donc bien enlèvement de ClH sans formation de dérivés alcoxylés .

2ème CHAPITRE

ETUDE des PRODUITS d'ENLEVEMENT de Cl H

I - Les produits gem.diméthylé, diéthylé , dibutylé ne présentent pas d' hydrogène mobile (action sur C_2H_5Mg Br)

II - Essais sur le produit diéthylé : Ce corps colore le réactif de Schiff et réagit sur le nitrate d' argent

ammoniacal , mais non sur la liqueur de Fehling.

- action de Br H . On dissout I7,4 g de Br H gazeux dans 25 g d' acide acétique cristallisable et ajoute IO g de produit . Le mélange est mis en tube scellé . La réaction se déclenche à température ambiante et on doit refroidir . Après chauffage de quatre heures à II5°-I60° on n'a pu isoler aucun produit défini .

- action de l' anhydride acétique . On traite I5,6 g de produit (0,I mol.) par 20,4 g de $(CH_3CO)_2O$ (0,2 mol.) suivant la méthode de R. HEILMANN (5) décrite précédemment . On récupère un mélange distillant de 8I°/I5,5 mm à I35° . La rectification donne : 9 g distillant de 8I à 85°5/I6 mm d' indice n_D^{I9} = I,452I en accord avec l' indice du produit de départ , et 3,5 g distillant de 86° à I23°/I6 mm , il est possible qu'il y ait un palier vers II5° , mais le rendement est trop faible pour que l'on puisse isoler un produit . En utilisant 0,4 mol. de $(CH_3CO)_2O$ pour 0,I mol.de produit , on n' obtient pas de meilleur résultat . La fonction OH paraît donc absente ou tout au moins masquée .

III - <u>Action de l' hydroxylamine et de la dinitro -2,4 phénylhydrazine</u>

- action de l' hydroxylamine : on prend I g de Cl H , NH_2OH qu'on dissout dans l' eau , on neutralise la solution à la touche par Na OH , on utilise 2 g (soit environ 0,0I mol.) de produit dibutylé , en ajoutant de l' alcool pour avoir une solution claire . On maintient une heure à 50° et

45 minutes à reflux d' alcool . On chasse l' alcool jusque 100° dans le liquide qui se sépare en deux couches , on extrait la couche aqueuse qui est légèrement sodique à l' éther , réunit les portions organiques , les sèche sur SO_4Na_2 . Après avoir chassé l' éther , on récupère un produit distillant à 128-130° sous 12 mm (or, le produit dibutylé bout à 133-133°5 sous 14 mm). Il ne se fait pas d' oxime .

- action de la dinitro -2,4 phénylhydrazine en solution hydro-alcoolique sulfurique

a) <u>produits diméthylé et diéthylé</u> . Le précipité se forme très vite ; il est filtré , lavé à l'eau distillée et séché . On le reprend avec un peu d' alcool éthylique à 95° et laisse à reflux quelque temps . On filtre à chaud . L' insoluble est séparé . Seule l' étude de la solution a pu être menée à bien : elle laisse déposer à froid des cristaux qui sont recristallisés plusieurs fois dans l' alcool 95° .

b) <u>produit diphénylé</u> . On dissout le produit dans l' alcool bouillant en ajoutant assez d' alcool pour qu'à température ambiante la solution ne precipite pratiquement plus ; on lui ajoute alors la solution de dinitro -2,4 phénylhydrazine . Les recristallisations sont faites dans l' alcool 95° .

Les resultats de a) et b) sont résumés dans le tableau ci - après .

R	dinitro -2,4 phénylhydrazone	F (Maquenne)	Analyses en %		
				cal.	tr
CH_3	$C_{IO}H_{I2}O_4N_4$	I79°-I80° paillettes brillantes jaune orangé	C	47,62	47,20
			H	4,76	4,69
			O	25,39	25,75
			N	22,22	22,35
C_2H_5	$C_{I2}H_{I6}O_4N_4$	I32° -I33°5 paillettes jaune orangé ou aiguilles	C	5I,43	5I,I4
			H	5,7I	5,88
			O	22,86	23,49
			N	20,00	I9,97
C_6H_5	$C_{23}H_{20}O_5N_4$	II8° - II9°	C	63,89	63,25
			H	4,63	4,75
			O	I8,52	I8,88
			N	I2,96	I3,I6

La formule $C_{IO}H_{I2}O_4N_4$ suppose qu'il s' agit de la dinitro -2,4 phénylhydrazone d'un aldéhyde saturé en C_4 . Or, celle de l' aldéhyde isobutyrique fond à I82° d' après la littérature (23). Nous en avons préparé un échantillon pur fondant à I83° . Le mélange avec le produit fondant à I79-I80° fondait à I78°-I78°5 ce qui établit leur identité .

La formule $C_{I2}H_{I6}O_4N_4$ suppose qu'il s' agit de la dinitro -2,4 phénylhydrazone d'un aldéhyde saturé en C_6 . Or , la dinitro -2,4 phénylhydrazone de $(C_2H_5)_2$ CH . CHO fond à I34° (23) l' analyse et la concordance des points de fusion identifient les deux produits .

La formule $C_{23}H_{20}O_5N_4$ est établie pour la réaction d'une cétone $C_{I7}H_{I6}O_2$ sur la dinitro -2,4 phénylhydrazine (rappelons que $C_{I7}H_{I6}O_2$ est la formule brute du produit provenant de l' enlèvement de Cl H à l' alcool chloré diphenyle).

IV - Hydrogénation du produit diéthylé . On a uniquement essayé des hydrogénations par catalyse en milieu liquide: le Ni de Raney en présence de soude n'a pas donné de resultat satisfaisant . Seul un essai en présence de noir de Pt Vavon (régénéré par traitement acide (8)) nous a donné un résultat . 7,6g de produit dilués de trois fois leur volume d'acétate d'éthyle sec et pur avec 0,5 g de noir de Pt Vavon sont agités ,à température ordinaire , en présence d'hydrogène sous pression atmosphérique dans un appareil au préalable purgé d'air par un courant d' azote . Il n'y a pratiquement pas absorption d'hydrogène. Le même mélange additionné de 50 cc d' acétate d' éthyle a alors été mis dans un appareil sous pression d' H_2 (57 kgs à température ambiante) et chauffé à environ 90° en agitant pendant I6 heures .

Après refroidissement , on filtre le produit hydrogéné, lave le catalyseur à l' acétate d' éthyle puis à l' éther anhydre et sèche sur SO_4Na_2 . Après avoir chassé les solvants on récupère 6,5 g de produit distillant sous I2 mm dans l' intervalle 76-I40° . Par rectification on sépare trois fractions A - B - C pesant en tout 5,04 g :

A : E_{I2} 75 - 83°5 , soit 2,67 g

B : fraction intermédiaire , soit 0,77 g

C : présente un palier à I08°/I3,5 mm (soit I,6 g)

Fraction A : la portion distillant de 74,5 à 77,5/I2 mm présente les constantes $n_D^{24} = I,4496$ $d_4^{23} = 0,9904$ en accord avec les constantes du produit de départ . D' autre part , la dinitro -2,4 phénylhydrazine donne avec A comme dans le

cas du produit de départ un mélange d'où l'on extrait un produit F = I3I-I32° ; le mélange avec le produit F = I32-I33°5 obtenu à partir du produit de départ fond à I32-I33°5. Enfin A décolore le brôme dissous dans $C\ Cl_4$ (mais très lentement). Il y a donc bien identité avec le produit de départ .

Fraction C : Avec la dinitro -2,4 phénylhydrazine en solution hydro-alcoolique-sulfurique elle donne des traces de dinitro -2,4 phénylhydrazone plus ou moins goudronneuse .

Avec l' isocyanate de phényle elle fournit une phényluréthanne légèrement hygroscopique : F (Maquenne) = III°5-II2°5 (éther de pétrole)

Analyse : tr.C% 69,98 & 69,87 H% 8,32 & 8,47 N% 5,35 & 5,32

cal.C% 69,3I4 H% 8,303 N% 5,054

pour $C_{I6}H_{23}O_3N$ phényluréthanne d'un cétol ou de l' alcool hétérocyclique .

cal.C% 68,8I7 H% 8,96 N% 5,0I8

pour $C_{I6}H_{25}O_3N$ phényluréthanne d'un glycol $C_9H_{20}O_2$.

Le corps C bouillant à I08°/I3,5 mm a donc pour formule $C_9H_{I8}O_2$. Notons toutefois que les cétols , à fonction alcool secondaire ramifiés en C_9 , doivent bouillir à des températures voisines de celle que j'ai observée : l' éthyl-3 hydroxy-4 heptanone-2 bout à 99-I02°/9 mm (24)

V - Hydrolyse - a) Produit diéthylé - Dans un flacon on met 3I g (0,2 mol.) de produit avec un volume égal d' H Cl N/I0 , on agite sur secoueuse pendant I6 heures

puis décante , extrait la couche aqueuse à l'éther et sèche l' ensemble des portions organiques sur SO_4Na_2 . Après avoir chassé l' éther on distille puis rectifie ; on isole :

- 2,3 g de têtes (de 95 à I03°/I7 mm)
- 4,2 g d'un produit A (de I02° à I06°5/I6-I7mm)
- 3,8 g de fraction intermédiaire
- I5,6 g d'un produit B (de I28°5 à I32°5/I6 mm)

soit : 25,9 g au total , le reste étant constitué par des pertes aux différents stades de la réaction et de la purification .

Etude du produit A - Rectifié , il bout à 96°-97°/9mm d_4^{I3} = I,OII n_D^{I3} = I,48I8 R M obs.= 43,97 R M cal.= 44,27 (on suppose une formule $C_9H_{I6}O_2$ d'un alcool hétérocyclique-éthylénique)

Analyse : tr. C % 68,IO H % IO,50

cal. 69,23 IO,25 pour $C_9H_{I6}O_2$.

Ce produit est fluide , il réagit vivement sur un magnésien, donne une phénylurèthanne mais pas de dinitro -2,4 phénylhydrazone .

Phénylurèthanne de A : F = 99°5 (Maquenne)

Analyse : tr.C % 69,63 H % 7,59 O % I7,4I N % 5,44

cal. 69,82 7,64 I7,45 5,09

pour $C_{I6}H_{2I}O_3N$ = $C_9H_{I6}O_2$ + O = C = N . C_6H_5

Etude du produit _B_ - Rectifié , il présente les constantes E 9 mm = I23° d_4^{I4} = I,073 n_D^{I4} = I,4740

R M obs. = 45,57 R M cal. = 46,83 pour $C_9H_{I8}O_3$ cétodiol aliphatique .

Analyse : tr. C % 62,05 H % IO,45

cal. 62,07 IO,34 pour $C_9H_{I8}O_3$

Ce produit est visqueux . Il donne une phenyluréthanne .

Phenyluréthanne de _B_ : F (Maquenne) = I48°-I48°5 (éther de pétrole + benzène)

Analyse : tr. C % 65,84 H % 7,7I N % 4,8I

cal. 65,53 7,85 4,78 pour $C_{I6}H_{23}O_4N$

Avec la dinitro -2,4 phénylhydrazine le produit _B_ donne : I/ un précipité rouge F = 20I°5 - 202° ; N% tr = 28,20 ; c'est de la dinitro -2,4 phénylhydrazine (% N calculé 28,28)

2/ un précipité jaune F = I2I°5-I22° qui mélangé avec un échantillon de dinitro -2,4 phénylhydrazone de $CH_3 . CO . CH_3$ (F = I25°-I26°) fond à I24°5-I25°5

Analyse : tr. C % 45,83 H % 4,57 O % 27,00 N % 23,II

cal. 45,38 4,20 26,89 23,53

pour $C_9H_{IO}O_4N_4$ dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' acétone .

La littérature donne des indications assez variables sur le point de fusion de la dinitro -2,4 phénylhydrazone de l' acétone .

F = I22° - I24° (25) - F = I26 (23) (25)

F = II8° et F = I28° (25)

b) Produit diphénylé - Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on agite 5 g de produit diphénylé avec 100 cc de SO_4H_2 N/10 pendant une heure à 65°-85° puis pendant sept heures à 80°-90°. Le produit se prend en masse ; on le morcelle de temps en temps . Après refroidissement on filtre , lave le solide à l'eau distillée et sèche sur plaque poreuse. Après plusieurs recristallisations dans l' alcool 95° on trouve F = 181°-183°5 (Maquenne). Le mélange avec le produit d'oxydation (parag.VI) fond à 181°5-182°5 (Maquenne), il y a donc identité des deux produits.

VI - <u>Oxydation du produit diphényle</u> .

Quand nous avons fait cette expérience, nous supposions la formule tétrahydropyrannique : $CH_2.CH_2.CH_2.CO.C(C_6H_5)_2$ (O)

et pensions réaliser la coupure en $C_6H_5.CO.C_6H_5$ et $COOH.\ CH_2.\ CH_2.\ COOH$.

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant on prépare un melange sulfochromique à partir de 6 g.de $Cr_2O_7K_2$(environ 0,02 mole) dissous dans un peu d'eau et de 10,4 g d'acide sulfurique (0,1 mole). On y projette 5 g (0,02 mole) de produit. A froid, il ne se produit pas d'oxydation. On a chauffé pendant 7-8 heures à 50-60°. On obtient une solution verte et un solide que l'on sépare par filtration et lave à l'eau . Le filtrat épuisé à l'éther n'a rien fourni. Le solide, après recristallisation dans l'ethanol fond à 183°-184° (bloc Maquenne)

Analyse : C % tr. 75,40 & 75,29 H % tr. 6,90 & 6,78

cal. 75,55 cal. 6,66

pour $C_{17}H_{18}O_3$ produit d' hydratation . Il n'y a donc pas eu oxydation , mais simplement fixation d'eau sur le produit .

==========

C O N C L U S I O N S

==========

Au cours de ce travail , nous avons pu :

I/ - montrer que les alcools tertiaires tétrahydrofuranniques (I) $\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH}_{O}.C(OH)R_2$ (I) ne donnent pas lieu à une deshydratation simple en phase gazeuse sur Al_2O_3. Si $R = C_6H_5$, on sait qu'il y a perte d'eau sans agrandissement de cycle, avec création d'une liaison double juxtanucléaire . Si $R = C_2H_5, n.C_4H_9$, la réaction est plus complexe.

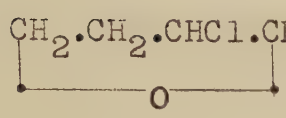
La pyrolyse des acetates de ces alcools engendre, dans ces cas , sans modification de cycle, des composés éthyléniques à liaison double extranucléaire . Les composés obtenus après hydrogénation (II) se sont révélés identiques à ceux préparés par synthèse directe à partir du dichloro-2,3 tétrahydrofuranne

$$\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH}_{O}.CHR_2 \qquad (II)$$

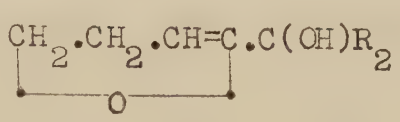
$$\underbrace{CH_2(CH_2)_3.CR_2}_{O} \qquad (III)$$

et différents des tetrahydropyrannes isomères (III) dont certains ont été synthétisés .

2/ - préparer divers alcools tertiaires chlorés (IV)



(IV)

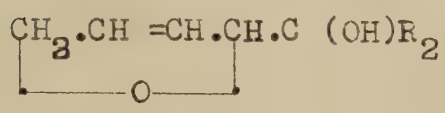


(V)

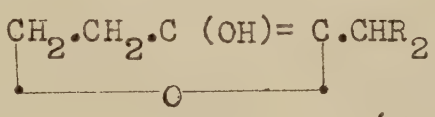
et α-dihydr furanniques (V). Ces derniers sont facilement hydrolysables.

Sous l' action de H_2 ils sont transformés en (I) avec hydrogénolyse partielle .

3/ - montrer que HOK alcoolique enlève ClH aux alcools (IV) sans conduire à (V) ni aux alcools β-dihydrofurannique s isomères (VI)



(VI)



(VII)

Les propriétés des composés ainsi obtenus leur font attribuer la structure provisoire (VII)

-=-=-=-=-=-=-=-=-

B I B L I O G R A P H I E

I) R. PAUL , Bull. Soc. chim., I933 , 4° série , 53 , M., I489
C. R. Acad. Sci. ,I933 , I96 , I409

2) R. PAUL , Bull. Soc. chim., I938 , 5° série , 5 , M., 9I9

3) A.L. BOUNCE , R.H. Wardlow et R. Connor , J. amer. chem.Soc.
I935 , 57 , 2556 - 2559

4) J.C. MONTAIGNE , Thèse Ingénieur-Docteur , Lille (I952) :
Ann. Chim., I954 , I2° série , 9 , 3I0

5) R. HEILMANN , R. GLENAT et G. de GAUDEMARIS , Bull. Soc. chim.,
I952 , 5° série , I9 , M., 284

6) SUNG WOUSENG , Thèse , Lyon (I923) , Ann. Chim., I924 ,
I0° série , I , 343

7) J.P. WIBAUT et A.J. VAN PELT Jr. , Rec. Trav. chim. Pays-Bas ,
I938 , 57 , I055 et I94I , 60 , 55

8) G. VAVON , R. DULOU et N. LOZAC' H , Manipulations de Chimie
Organique , Masson & C° , Paris , I946 , p. I23

9) E. ZERNER , Monatsh. Chem., I9II , 32 , 680
ou Manuel de Beilstein , 4° édition , Ier supplément
T. I , p. 2I2

I0) H. NORMANT , C.R.Acad. Sci., I948 , 226 , I85-I87

II) H. NORMANT , C.R.Acad. Sci., I948 , 226 , 733-735

I2) H. NORMANT , C.R.Acad. Sci., I948 , 227 , 283-286

I3) R. PAUL , C.R. Acad. Sci., I938 , 206 , I028-I030

I4) A. FRANKE et M. KOHN , Monatsh. Chem., I907 , 28 , 997

I5) C. CRISAN , Thèse Ingénieur-Docteur , Paris (I955) : Ann. Chim.,
I956 , I3° série , I , 436

I6) G. VOREUX , Diplôme d' Etudes Sup. Physique , I950 , Lille
H. NORMANT et G. VOREUX , C.R. Acad. Sci., I950 , 23I , 703-704

I7) H. NORMANT , C.R. Acad. Sci., I949 , 229 , I348-I349

I8) Th. CUVIGNY , Thèse , Paris (I955) : Ann. Chim., I956 ,
I3° série , I , 475

I9) Ch. PREVOST , Bull. Soc. chim., I95I , 5° série , I8 , C., I-9
(Colloque International de Montpellier)

20) R. NAHUM - Thèse Ingénieur-Docteur , Paris (I955) : Ann. Chim., I958 , I3° série , 3 , I08
- C.R. Acad. Sci., I955 , 240 , I898-I900

2I) R.H. HALL et E.S. STERN , J. chem. Soc., I950 , 490-498

22) Ph. DUFAY , Thèse Ingénieur-Docteur , Paris (I953) , p. 39 et 48

23) R.L. SHRINER et R.C. FUSON , The systematic identification of organic compounds , 3° édition (I948)

24) Geo. M. STEINBERG , H.B. Hass, Earl T. Mc Bee , J. org. Chem. , I948 , I3 , 4I3-420

25) V. GRIGNARD , G. DUPONT et R. LOCQUIN , Traité de Chimie Organique , Masson et Cie , Paris , I950 , T. 7 , p. 860
Manuel de Beilstein , 4° édition , T. I5 de l' ouvrage principal et du 2° supplément .

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Acquisitions récentes dans la chimie des acides phosphoniques

Vu et approuvé,
Paris, le 2 Décembre 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. PÉRÈS

Vu et Permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université de Paris :
J. HYPPOLITE